

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PTO 95-6020

Japan, Kōkai  
Sho 63-299971 (A)

**INK-JET RECORDING METHOD**  
[Inkujetto Kiroku Hōho]

Tamotsu Aruga et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. September 1995

Translated by: Schreiber Translations

Country : Japan  
Document No. : Sho 63-299971 (A)  
Document Type : Kōkai  
Language : Japanese  
Inventor(s) : Tamotsu Aruga, Kakuji Murakami,  
Katsu Shimada, Kiyofumi Nagai,  
Hiroyuki Kamimura  
Applicant(s) : Ricoh K.K.  
IPC : B41M 5/00, B41J 3/04, C09D 11/00  
Application Date : May 30, 1987  
Publication Date : December 7, 1988  
Foreign Language Title : Inkujetto Kiroku Hōho  
English Title : INK-JET RECORDING METHOD

## 1. Title: INK-JET RECORDING METHOD

2. Claims 1. An ink-jet recording method characterized in that after adhering to a recording medium a colorless or light-colored liquid containing an organic compound having two or more cationic groups per molecule, an image is formed by adhering ink containing an anionic dye to the portions on which said liquid has been adhered.

2. The recording method of claim 1 wherein said colorless or light-colored liquid contains a penetrant.

3. The recording method of claim 2 wherein said penetrant is one or more members chosen from among the group consisting of nonionic surfactants, anionic surfactants, cationic surfactants, and fluorine surfactants.

4. The recording method of claim 1 wherein said colorless or light-colored liquid contains a polyhydric alcohol.

5. The recording method of claim 1 wherein said colorless or light-colored liquid is pH 5-14 or above.

6. The recording method of claim 1 wherein the surface tension of said ink is 50 dyne/cm or less.

7. The recording method of claim 1 wherein said anionic dye contains an intramolecular acid radical in the form of  $-SO_3^-$ ,  $-COO^-$ , or  $-O^-$ .

## 3. Detailed Description of the Invention

---

<sup>1</sup> Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

## Industrial Field

The present invention relates to an ink-jet recording method, and more specifically, to an ink-jet recording method in which, prior to the spraying of ink from a nozzle, a colorless or light-colored liquid is adhered to the recording medium to ensure good fixation of the ink.

## Prior Art

Recently, the advantages of ink-jet recording methods have led to their extensive utilization. These advantages lie in that ink-jet recording methods: (a) permit high-speed recording, (b) permit the use of various types of paper, including common paper, as the recording medium since there is no contact with the recording medium, and (c) permit color printing. /458

However, the problem of nozzle clogging in ink-jet printing methods remains. To solve this problem, in addition to working on the shape and structure of the nozzle tip, the use in the ink of a dye with a high degree of solvent solubility is also considered necessary. However, the durability (resistance to water when the solvent is water) of images obtained when using normal dyes of high solvent solubility in the ink tends to be poor.

Proposed methods of eliminating this drawback are (1) precoating a material to fix the dye on the recording paper (recorded in Unexamined Japanese Patent Publication Nos. 56-86789, 55-144172, 56-84992, etc.) and (2) providing a water-resisting agent forming a lake with the dye in the printed image

(recorded in Unexamined Japanese Patent Publication No. 55-150396). However, above-cited method (1) requires the use of special recording paper as the recording medium. Although above-cited method (2) solves the problem of water resistance, since it is little effective or completely ineffective with regard to the drying property of the image after printing, the image resolution, and the image density, the result is a recording medium of extremely limited application.

When the inks that have been employed in ink-jet recording methods to-date are printed on the recording paper (recording medium) commonly employed in offices, their drying times are slow, greasing and smearing caused by offsets in the recording paper feed system occur, and, particularly in the case of color recording, since the quantity of ink applied per unit area of recording paper (recording medium) is large (due to the overlapping of multiple colors), there is a drawback in that the ink flows into areas in which it is not required, blurring the image.

Proposed methods of solving this drying property problem include: (3) the use of paper to which no or little sizing has been added as the recording medium (recorded in Unexamined Japanese Patent Publication No. 52-74340), (4) the use of paper on the surface of which is applied a coating consisting chiefly of white pigment or a water-soluble polymeric material as the recording medium (recorded in Unexamined Japanese Patent Publication Nos. 52-53012, 56-89594, etc.), (5) the addition to

the ink of a compound such as a surfactant to raise the penetration of the ink, thereby lowering the ink surface tension (recorded in Unexamined Japanese Patent Publication No. 55-65269), (6) the use of an ink consisting chiefly of an organic solvent such as an alcohol, ketone, or the like with a low surface tension, (7) use of an ink consisting chiefly of a volatile solvent (recorded in Unexamined Japanese Patent Publication No. 55-65976), and (8) circulating the ink during use. However, above-cited methods (3) and (4), similar to above-cited method (1), require the use of a special recording medium. Although the drying property is slightly improved by above-cited methods (5) and (6), since the ink medium (carrier) and the dye in the ink penetrate deeply into the recorded image, there are drawbacks in that the dye tends to penetrate through to the back side of the recording paper, lowering the image density and tending to decrease image definition. Due to increased wetting of the recording surface, drawbacks such as feathering and decreased resolving power (the ink spreads across the surface and dot diameters increase in size) occur. In above-cited method (7), the penetration of ink into the recording paper is accelerated while evaporation of solvent from the surface of the recording paper tends to occur, achieving satisfactorily rapid drying. However, in addition to the same drawbacks as in above-cited method (6), the nozzles tend to clog due to evaporation of solvent. In above-cited method (8), the solvent is evaporated by circulation of the ink. This changes the ink composition, which

has the drawback of either precluding printing entirely or necessitating a complex configuration to compensate for the change in ink composition.

A proposed method of increasing the sharpness of the printed image is (9) prespraying a solution of a polymer such as carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, or polyvinyl acetate onto the recording medium prior to printing (recorded in Unexamined Japanese Patent Publication No. 56-89595). Although method (9) effectively increases sharpness, there are drawbacks in that the high viscosity of the polymer solution makes for poor drying of the solution itself and the drying property of the ink shows little improvement relative to when it is printed on normal paper. /459

Based on these problems, there is need for an improved ink-jet recording method in which the above-described drawbacks do not occur.

#### **Object**

The present invention, in accordance with the above-stated needs, has for its object to provide an ink-jet recording method improving the drying property, water resistance, light resistance, resolution, definition, sharpness, and the like of the image after printing, raising the image density after printing, preventing nozzle clogging, and improving printer reliability.

#### **Configuration**

The ink-jet recording method of the present invention is characterized in that after adhering a colorless or light-colored liquid containing an organic compound having two or more cationic groups per molecule to a recording medium, an image is formed by adhering ink containing an anionic dye to the portions on which the liquid has been adhered.

The present inventors discovered that when a colorless or light-colored liquid containing an organic compound having two or more cationic groups per molecule (hereinafter referred to sometimes as an "organic cationic compound-containing solution") is adhered to a recording medium, and, on the spots where the organic cationic compound-containing solution is adhered, ink containing anionic dye is provided as an image, the cationic groups in the cationic compound and the anionic groups in the dye combine, yielding an image formed of salts insoluble or little soluble in solvent. The present invention was devised on this basis.

The method of the present invention is described in greater detail below.

As set forth above, in the ink-jet recording method of the present invention, a colorless or light-colored liquid containing an organic cationic compound is first adhered to a recording medium.

Representative examples of this organic cationic compound are polymeric compounds having (a) primary, secondary, tertiary, or quaternary nitrogen (amine or ammonium) or phosphorus

(phosphonium) in their molecular chains or as pendant chains, and  
(b) low molecular weight cationic organic compounds.

Below are specific examples of above-mentioned compound (a) :

(1) (m=an integer of 0-3; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>=hydrogen or  
lower alkyl groups)

(2)

(polyethyleneimine)

(3)

(polyethyleneimine)

(4) (m and n are integers)

([illegible] polymer))

(5) (R<sup>4</sup> is hydrogen or a lower alkyl group)

(polyvinyl pyridine)

(6) ( $R^4$  is hydrogen or a lower alkyl group)

(polyvinyl pyridine)

(7)

(aminoacetal-treated polyvinyl alcohol)

(8)

(polyvinyl imidazole)

(9) ( $R^5$  and  $R^6$  are lower alkyl groups)

(polydialkylallylammonium)

(10) ( $m$  is an integer of 0-3;  $R^7$ ,  $R^8$ , and  $R^9$  are hydrogen or lower alkyl groups)

/460

(11) ( $m$  is an integer of 0-3;  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ , and  $R^{12}$  are hydrogen or lower alkyl groups)

(12) ( $m$  is an integer of 0-3;  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ , and  $R^{15}$  are hydrogen or lower alkyl groups)

(13) ( $R^{16}$  and  $R^{17}$  are hydrogen or lower alkyl

groups)

(14) (R<sup>18</sup> and R<sup>19</sup> are hydrogen or lower alkyl groups)

(polyvinylbenzylphosphonium)

These polymeric cationic compounds can be employed as compounds of any acid, such as hydrochlorides, acetates, nitrates, and sulfates.

Examples of commercial products of the above-mentioned polymeric cationic organic compounds are: Sanfix 414, 414-C555, 555US, 70, and PRO-100 (from Sanyō Kasei); Protex 200, Fix K, H, SK, MCL, and FM (from Satoda Kakō); Morinfixconk 3M (Morin Kagaku); Amigen (Daiichi Yakuhin Kōgyō); Epomin P100 (Nihon Shokubai); Fixoil R737 and E50 (Akinari Kagaku); Neofix RS (Nika Kagaku); Polyaminesulfone (Nittō Ketsu [illegible]); Polyfix 601 (Shōwa Kōbunshi); Nikafix D100 (Nihon Carbide); Rebogen B (Bayer); and Kaimen 557 (Dick Hercules).

The solubility of these polymeric cationic compounds deteriorates at higher molecular weights. Compounds with molecular weights of 100,000 or less are preferable for use in the method of the present invention to avoid solutions with excessively high viscosities. Compounds having 5-200 of the above-described cationic groups per molecule and a molecular weight of 20,000 or less are particularly desirable.

Specific examples of above-mentioned compound (b) are: aliphatic or alicyclic polyhydric amines such as ethylenediamine, hexamethylenetetramine, piperazine, 1-(2'-aminoethyl)piperidine, 1-(2'-aminoethyl)aziridine, 1-(2'-aminoethyl)pyrrolidine, 1-(2'-aminoethyl)hexamethyleneimine, hexamethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, *N,N'*-bis(3-aminopropyl)putrescine, *N*-(3-aminopropyl)putrescine, 1,4-diazacycloheptane, 1,5-diazacyclooctane, 1,4,11,14-tetraazacycloeicosane, 1,10-diazacyclooctadecane, 1,7-diaminopropane-3-ol, 1-amino-2,2-bis(aminomethyl)propane-1-ol, 1,3-diaminopropane-2-ol, *N*-(2-oxypropyl)ethylenediamine, heptaethyleneoctamine, nonaethylenedecamine, 1,3-bis(2'-aminoethylamino)propane, triethylene-bis(trimethylene)hexamine, 1,2-bis-[3'-(2'-aminoethylamino)propylamine]ethane, bis(3-aminoethyl)amine, 1,3-bis(3'aminopropylamino)propane, and *sym*-homospermidine. Of these, compounds having three or more nitrogen atoms per molecule are particularly desirable for use in the method of the present invention. This is because compounds with two or fewer nitrogen atoms tend not to form insoluble combinations when they react with a dye. Furthermore, aromatic polyhydric amino acids such as phenylenediamine, triaminobenzene, tetraaminobenzene, pentaaminobenzene, hexaaminobenzene, 2,6- or 2,5-diamino-*p*-benzoquinonediimine, and 2,3,7,8-tetraamino phenazine can also be employed. /461

The methods of synthesizing these compounds are recorded in Barton, Ollis, *Comprehensive Organic Chemistry*, Peryamon Press

(1979), etc.

The proportion of an organic cationic compound synthesized in this manner that is incorporated into the colorless or light-colored liquid is not specifically limited. However, the compound is suitably used at a concentration yielding, per unit area of recording medium, a 1/10-100 equivalent, preferably a 1/2-10 equivalent, of the anionic groups in the dye of the ink applied later.

The organic cationic compound-containing solution must dry rapidly once applied to the recording medium, particularly when printing rapidly. Furthermore, the printed ink must penetrate rapidly. To satisfy these requirements, it is desirable to add a compound to the transparent liquid (organic cationic compound-containing solution) and/or ink to increase penetration of the ink into the recording medium.

Examples of penetration-enhancing compounds (penetrants) are: nonionic surfactants such as polyoxyethylene alkyl ethers, polyoxyethylene alkyl phenyl ethers, polyoxyethylene alkyl esters, polyoxyethylene alkyl sorbitan esters, polyoxyethylene alkyl amines, glycerin fatty esters, sorbitan fatty esters, propylene glycol fatty esters, and polyoxyethylene glycol fatty esters; anionic surfactants such as alkyl sulfates, polyoxyethylene alkyl ether sulfates, polyoxyethylene alkyl ether acetates, alkyl benzene sulfonates, *N*-acylamino acid salts, alkyl sulfosuccinates, and alkyl phosphates; cationic surfactants such as quaternary amines like benzalkonium salts, and fluorine

surfactants such as perfluoroalkyl phosphoric esters, perfluoroalkyl carboxylates, and perfluoroalkyl betaines.

Of these, specific examples of preferred penetrants are: diethylene glycol monobutyl ether, diethylene glycol monophenylether, propylene glycol monobutyl ether, and phosphorus surfactants. These have a substantial effect in raising penetration.

Although the quantity of penetrant added to the organic cationic compound-containing solution varies somewhat with the type of penetrant, a quantity of 30 weight percent or less, desirably 0.001-30 weight percent, and preferably about 0.1-15 weight percent is appropriate.

In addition, other conventional compounds added in normal ink-jet recording methods can be added in the same manner to the organic cationic compound-containing solution. Examples are viscosity adjusting agents, preservatives (including [illegible] agents), pH-adjusting agents, and ultraviolet-radiation absorbing agents.

The use of polyhydric alcohols as viscosity-adjusting agents is particularly desirable since they also prevent nozzle clogging. Examples of polyhydric alcohols are: ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, polyethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, glycerin, diethanolamine, and triethanolamine. These polyhydric alcohols are suitably added in a proportion of 0-70 weight percent, with 5-35 weight percent being particularly desirable.

Viscosity-adjusting agents other than polyhydric alcohols include alkyl ethers of polyhydric alcohols such as diethylene glycol monomethylether, diethylene glycol monoethylether, triethylene glycol monomethylether; and [illegible] compounds such as *N*-methyl-2-pyrrolidone and 1,3-dimethylimidazolidinone. These /462 [illegible] are capable of [illegible] the above-mentioned organic cationic compounds well and are thus desirable. The use of ethylene glycol, diethylene glycol, and glycerin is particularly advantageous.

Compounds suitable for use as preservatives are sorbates, benzoates, sodium pentachlorophenate, sodium 2-pyridinethiol-1-oxide, 2,4-dimethyl-6-acetoxy-*m*-dioxane, and 1,2-benzthiazoline-3-one.

As pH-adjusting agents, alkali metal hydroxides such as sodium hydroxide and potassium hydroxide; alkali carbonates such as sodium carbonate and potassium carbonate; ammonium hydroxide; quaternary ammonium hydroxide; diethanolamine; and triethanolamine can be employed. Salts such as sodium phosphate and sodium nitrate can be added to further buffer the pH. The pH of the organic cationic compound-containing solution is determined so that the organic cationic compound does not precipitate, the organic cationic compound-containing solution does not permeate parts with which it comes into contact, and the like. Parts comprising the system must be selected for a pH suitable to the organic cationic compound employed. Accordingly, the organic cationic compound-containing solution suitably has a

pH of 5-14, preferably 12 or above. At a pH of 12 or above, the absorption rate of the organic cationic compound-containing solution into the recording medium and the subsequent absorption of ink that is applied are advantageously rapid.

Ink containing dye having anionic groups will be described next. Here, any dye that bonds with the cations of the organic cationic compound to form a salt that is insoluble or little soluble in solvent can be used. In particular, dyes having anionic groups such as intramolecular  $-SO_3^-$ ,  $-COO^-$ , and  $-O^-$  are employed. For example, the color index categories of acid dyes, reactive dyes, and direct dyes have these acid radicals.

The following are specific examples of dyes.

Examples of acid dyes are: C.I. acid yellow 17, C.I. acid yellow 23, C.I. acid yellow 42, C.I. acid yellow 44, C.I. acid yellow 79, C.I. acid yellow 142, C.I. acid yellow 35, C.I. acid red 42, C.I. acid red 52, C.I. acid red 82, C.I. acid red 87, C.I. acid red 92, C.I. acid red 134, C.I. acid red 243, C.I. acid red 254, C.I. acid red 289, C.I. acid blue 1, C.I. acid blue 9, C.I. acid blue 15, C.I. acid blue 59, C.I. acid blue 23, C.I. acid blue 249, C.I. acid black 2, and C.I. food black 2.

Examples of direct dyes are: C.I. direct yellow 33, C.I. direct yellow 44, C.I. direct yellow 50, C.I. direct yellow 86, C.I. direct yellow 144, C.I. direct orange 26, C.I. direct orange 102, C.I. direct red 4, C.I. direct red 95, C.I. direct red 242, C.I. direct red 9, C.I. direct red 17, C.I. direct red 28, C.I. direct red 81, C.I. direct red 83, C.I. direct red 89, C.I.

direct red 225, C.I. direct red 227, C.I. direct blue 15, C.I. direct blue 76, C.I. direct blue 85, C.I. direct blue 200, C.I. direct blue 201, C.I. direct blue 202, C.I. direct black 19, C.I. direct black 22, C.I. direct black 31, C.I. direct black 51, and C.I. direct black 154. 1463

Examples of reactive dyes are: C.I. reactive yellow 17, C.I. reactive red 6, and C.I. reactive blue 2.

In addition, the high-tone dyes below can also be effectively used in the present invention as magenta dyes:

(Where Q denotes a benzene ring containing a lower alkyl group, sulfone group, carboxyl group, or halogen; R<sup>22</sup> denotes hydrogen or a lower alkyl group, M<sup>+</sup> denotes Li<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, or N<sup>+</sup>,

and Y denotes

(where R<sup>21</sup> denotes hydrogen, a lower alkyl group, a lower alkoxy group, a hydroxyl group, or a halogen), or

In most ink-jet recording methods, only a limited group of dyes can be used to achieve water-resistant images. That is, direct dyes are normally used to achieve water resistance. However, since water resistance is heightened by the use of an organic cationic compound in the method of the present invention, dyes such as acid dyes of high solubility which tend not to clog the nozzles and dyes with better color tone can be employed. Furthermore, in contrast to the usual ink-jet recording methods, since water resistance improves the greater the number of anionic groups per dye molecule in the method of the present invention, the greater the number of anionic groups the higher the solubility imparted to the dye. Thus, dyes suitable for use in the method of the present invention are not limited to those recorded in the above-mentioned color index.

The proportion in the ink of these pigments is 0.2-20 weight percent, preferably 0.5-7 weight percent.

Ink is prepared by dissolving the dyes in a solvent such as water or an organic solvent (an alcohol such as methanol or ethanol, a ketone such as acetone or methyl ethyl ketone, or the like). The use of water is preferable when the solubility and stability of the dye in these solvents is taken into consideration.

As mentioned above, the drying property of the ink improves when a penetrant is added to the organic cationic compound-containing solution. However, to further improve the drying property of the ink, a penetrant is added to the ink. An ink

surface tension of 50 dyne/cm or less is particularly desirable. The same penetrants that are added to the organic cationic compound-containing solution can be employed to the ink as needed. The proportion of penetrants added to the ink must be chosen so that the surface tension does not drop so low as to preclude printing, blurring of the image does not occur, and dot spreading does not become excessive. Thus, penetrants are desirably added to produce a surface tension within the range of 30-50 dyne/cm.

In addition, other additives blended into the ink in normal ink-jet recording methods can also be added to the ink in the method of the present invention. Examples are the polyhydric alcohol penetrants, viscosity-adjusting agents, preservatives, pH-adjusting agents, and the like recorded in the description of the organic cationic compound-containing solution set forth above.

The recording medium is not specifically limited. /464  
[illegible]. Examples of recording media are: commercially available sized paper; medium quality paper; Japanese paper; fibers such as cotton, acetate, and nylon, or fabrics of such fibers; and films of plastics such as polyester and polycarbonate coated on the surface of a hydrophobic polymeric compound such as polyvinyl alcohol or polyvinyl pyrrolidone. From the viewpoint of drying properties, it is particularly preferable in the method of the present invention to print on sized paper and fabrics.

An organic cationic compound-containing solution (the

colorless or light-colored liquid containing the organic cationic compound), ink (containing dyes having anionic groups), and a recording medium are employed in the ink-jet recording method of the present invention. First, prior to printing with ink (preferably immediately prior), the organic cationic compound-containing solution is adhered to the recording medium. Then, without any particular forced drying of the recording medium by heating or the like, the ink is adhered to the portion on which the organic cationic compound-containing solution has been adhered to bond the anionic groups in the dye to the anionic groups in the organic cationic compound, forming in the solvent an insoluble or little-soluble salt which appears as the image.

There are a number of methods of adhering the organic cationic compound-containing solution to the recording medium. In one method, the organic cationic compound-containing solution is adhered over the entire surface of the recording medium by spraying and the use of rollers. After the organic cationic compound-containing solution has soaked the recording medium, surplus organic cationic compound-containing solution is removed with a squeeze roller or the like. However, the task is preferably accomplished by an ink-jet system in which organic cationic compound-containing solution is selectively and uniformly applied only to portions where ink will be later adhered.

However, when applying organic cationic compound-containing solution by this ink-jet system, if the diameter of a single dot

formed on the recording medium by one drop of organic cationic compound-containing solution is made roughly equal to the diameter of a dot made by a single drop of ink, when selectively adhering organic cationic compound-containing solution, the positions at which organic cationic compound-containing solution is adhered and those at which ink is adhered must match precisely, making it difficult to adjust the spraying positions of the two liquids. Thus, it is desirable to make the diameter of the dot of organic cationic compound-containing solution on the recording medium larger than the diameter of the dot of ink. This is preferably accomplished by (a) making the diameter of the nozzle spraying organic cationic compound-containing solution larger than the diameter of the nozzle spraying ink; (b) making the viscosity of the organic cationic compound-containing solution lower than that of the ink so that when both organic cationic compound-containing solution and ink are sprayed under the same conditions, the organic cationic compound-containing solution dots have larger diameters than those of ink dots; or (c) by processing the print signal when it is difficult to achieve a difference in dot size between the organic cationic compound-containing solution and the ink so that a larger portion of organic cationic compound-containing solution is adhered around, for example, a single picture dot than is printed with ink.

One reason why the organic cationic compound-containing solution must be colorless or light-colored is that, as set forth

above, organic cationic compound-containing solution is adhered around the picture formed by adherence of ink. Another is to render the printed (formed) image almost identical to the image that would be printed by ink alone. Thus, to avoid problems in these regards, the organic cationic compound-containing solution must be substantially colorless or have little color. That is, so long as adherence of organic cationic compound-containing solution around the image cannot be [illegible], particularly when printing color images, the organic cationic compound-/465 containing solution can be either colorless or light-colored to a degree that does not affect color reproduction.

The period from the time the organic cationic compound-containing solution is adhered to the recording medium until the ink is adhered is an important factor affecting print quality (image quality). This period is appropriately determined by factors such as the quantities of organic cationic compound-containing solution and ink droplets, the flying speed of the droplets, the penetration rate of the organic cationic compound-containing solution into the recording medium, and the surface tension of the ink. Optimally, ink droplets are adhered during the several seconds immediately after the organic cationic compound-containing solution has penetrated into the recording medium and disappeared from sight. When organic cationic compound-containing solution remains on the surface of the recording medium during adhesion of ink droplets, splashing ink dirties the edge of the image and the ink moves toward the

organic cationic compound-containing solution, tending to blur the image. By contrast, when too much time elapses after the adherence of the organic cationic compound-containing solution, the cationic groups in the organic cationic compound-containing solution and the anionic groups in the dye in the ink react sluggishly, the effect of the penetrants in the organic cationic compound-containing solution diminishes, and the ink dries slowly.

To control the state of adherence of the organic cationic compound-containing solution during the application of ink, the position of the head in the printer discharging organic cationic compound-containing solution can be adjusted relative to the position of the head discharging ink, and the amount of penetrant added to the organic cationic compound-containing solution can be adjusted.

Ink-jet systems proposed by the present inventors can be employed to adhere the organic cationic compound-containing solution and ink to the recording medium. These systems are also recorded, for example, in the Television Institute Journal, 37, (7) 540 (1983), relating to proposals by Mr. Junji Maeda. Representative systems are the charge-regulating type continuous spray system, and on-demand systems such as the Kayser-type, Gould-type, bubble-jet type, and Stenme-type systems.

The method recorded in Unexamined Japanese Patent Publication No. 54-43733 is [illegible] to the present invention. However, in this method, two-liquid, hardening-type components

are reacted and fixed by combining them on glass. In addition, the ink is oil-based, and the isocyanate, epoxy groups, and the like recorded in the embodiments are substantially unstable, making them unsuitable for most printers from the perspective of nozzle clogging.

#### **Embodiments**

(Percentages based on weight)

First, six types of organic cationic compound-containing solutions and 19 types of ink (5 types of yellow ink, 7 types of magenta ink, 5 types of cyan ink, and two types of black ink) were prepared according to the blends given below.

(Organic cationic compound-containing solution P-1)

Polyallylamine	5.0%
Glycerin	10.0%
Ethylene glycol	11.0%
Diethylene glycol	20.0%
Diethylene glycol monobutyl ether	12.0%
Dehydroacetic acid soda	0.1%
Purified water	remainder

(Organic cationic compound-containing solution P-2)

Polyethyleneimine	3.0%
Glycerin	10.0%
Diethylene glycol	23.0%
Diethylene glycol monobutyl ether	5.0%
Dehydroacetic acid soda	0.1%
Purified water	remainder

(Organic cationic compound-containing solution P-3)

Prepared using a quaternary polymer (*N*-trimethylaminomethyl polystyrene: in above-listed formula (10),  $m=1$ ,  $R^7=R^8=R^9=-CH_3$ ) in place of the polyallylamine of above-listed P-1. 1466

(Organic cationic compound-containing solution P-4)

Prepared using tetraethylenepentamine in place of the polyethyleneimine of P-2.

(Organic cationic compound-containing solution P-5)

Polydimethyldiallylammonium hydrochloride	4.0%
Glycerin	10.0%
Ethylene glycol	11.0%
Diethylene glycol	32.0%
Dehydroacetic acid soda	0.1%
Purified water	remainder

(Adjusted to pH 13.5 with NaOH.)

(Organic cationic compound-containing solution P-6)

Polyallylamine	4.0%
Glycerin	5.0%
Diethylene glycol	25.0%
Propylene glycol monobutyl ether	1.0%
Purified water	remainder

(Adjusted to pH 13.5 with  $(C_2H_6)_4NOH$ .)

(Yellow Ink Y-1)

C.I. acid yellow 23	3.0%
Glycerin	10.0%
Ethylene glycol	15.0%

Diethylene glycol	24.0%
Diethylene glycol monobutyl ether	4.0%
Dehydroacetic acid soda	0.3%
Purified water	remainder

(Yellow Ink Y-2)

C.I. food yellow 3	3.0%
Glycerin	10.0%
Ethylene glycol	15.0%
Diethylene glycol	25.0%
Propylene glycol monobutyl ether	2.0%
Dehydroacetic acid soda	0.3%
Purified water	remainder

(Yellow Ink Y-3)

Prepared using C.I. direct yellow 142 in place of C.I. acid yellow 23 in above-listed Ink Y-1.

(Yellow Ink Y-4)

C.I. acid yellow 17	3.0%
Glycerin	10.0%
Ethylene glycol	15.0%
Diethylene glycol	28.0%
Dehydroacetic acid soda	0.3%
Purified water	remainder

(Yellow Ink Y-5)

C.I. acid yellow 23	3.0%
Glycerin	5.0%
Diethylene glycol	22.0%

Diethylene glycol monobutyl ether	3.0%
Sodium 2-pyridinethiol-1-oxide	0.2%
Purified water	remainder
(Magenta Ink M-1)	

Prepared using C.I. acid red 92 in place of C.I. acid yellow 23 in above-listed Ink Y-1.

(Magenta Ink M-2)

Prepared using C.I. acid red 254 in place of C.I. food yellow 3 in above-listed Ink Y-2.

(Magenta Ink M-3)

Prepared using C.I. acid red 35 in place of C.I. acid yellow 23 in above-listed Ink Y-1.

(Magenta Ink M-4)

Prepared using a dye of structural formula (A), given below, in place of C.I. food yellow 3 in above-listed Ink Y-2.

... (A)

(Magenta Ink M-5)

Prepared using a dye of structural formula (B), given below, in place of C.I. acid yellow 23 in above-listed Ink Y-1. 1467

... (B)

(Magenta Ink M-6)

Prepared using C.I. acid red 35 in place of C.I. acid yellow 17 in above-listed Ink Y-4.

(Magenta Ink M-7)

Prepared using the above-listed dye of structural formula (A) in place of C.I. acid yellow 23 in above-listed Ink Y-5.

(Cyan Ink C-1)

Prepared using C.I. direct blue 86 in place of C.I. acid yellow 23 in above-listed Ink Y-1.

(Cyan Ink C-2)

Prepared using C.I. direct blue 9 in place of C.I. acid yellow 23 in above-listed Ink Y-1.

(Cyan Ink C-3)

Prepared using C.I. direct blue 86 in place of C.I. food yellow 3 in above-listed Ink Y-2.

(Cyan Ink C-4)

Prepared using C.I. direct blue 86 in place of C.I. acid yellow 17 in above-listed Ink Y-4.

(Cyan Ink C-5)

Prepared using C.I. direct blue 249 in place of C.I. acid yellow 23 in above-listed Ink Y-5.

(Black Ink Bl-1)

Prepared using C.I. food black 2 in place of C.I. acid yellow 23 in above-listed Ink Y-1.

(Black Ink Bl-2)

Prepared using C.I. acid black 72 in place of C.I. acid

yellow 23 in above-listed Ink Y-5.

In addition to the above, one type of organic cationic compound-containing solution (Q-1) and four types of ink (Yellow Ink Y', Magenta Ink M', Cyan Ink C', and Black Ink Bl') were separately prepared.

(Organic cationic compound-containing solution Q-1)

Polyallylamine	4.0%
Glycerin	10.0%
Ethylene glycol	11.0%
Diethylene glycol	32.0%
Purified water	43.0%

(Adjusted to pH 8.0 with NaOH)

(Yellow Ink Y')

C.I. acid yellow 23	3.0%
Glycerin	10.0%
Ethylene glycol	15.0%
Diethylene glycol	14.0%
Diethylene glycol monobutyl ether	14.0%
Dehydroacetic acid soda	0.3%
Purified water	remainder

(Ink Y' is above-listed Ink Y-1 with an increased amount of diethylene glycol monobutyl ether.)

(Magenta Ink M')

Prepared using C.I. acid red 92 in place of the C.I. acid yellow 23 in above-listed Ink Y'.

(Cyan Ink C')

Prepared using C.I. direct blue 85 in place of the C.I. acid yellow 23 in above-listed Ink Y'.

(Black Ink Bl')

Prepared using C.I. food black 2 in place of the C.I. acid yellow 23 in above-listed Ink Y'.

These organic cationic compound-containing solutions and inks were used to print on commercial high-quality paper with either a Kayser on-demand ink-jet printer or a charge-regulating type ink-jet printer, as shown in Table 1. /468

Table 1

No.	Method of Printing	Organic Cationic Compound-Containing Solution	Ink			
			Yellow	Magenta	Cyan	Black
1	o	P-1	Y-1	M-1	C-1	Bl-1
2	o	P-2	Y-2	M-2	C-3	Bl-1
3	o	P-3	Y-3	M-3	C-2	Bl-1
4	o	P-4	Y-4	M-6	C-4	Bl-1
5	o	P-5	Y-2	M-2	C-2	Bl-1
6	o	P-1	Y-3	M-4	C-2	Bl-1
7	o	P-3	-	M-5	-	-
8	C	P-6	Y-5	M-7	C-5	Bl-2
9	o	None	Y-1	M-1	C-1	Bl-1
10	C	None	Y-5	M-7	C-5	Bl-2
11	o	Q-1	Y-1	M-1	C-1	Bl-1
12	o	None	Y'	M'	C'	Bl'
13	o	Q-1	Y-4	M-6	C-4	-
14	o	Q-1	-	M-5	C-4	-

Note 1: In the Method of Printing column, ' denotes an on-demand

system, C denotes a charge-regulated system. The printers were approximately as follows.

(1) Kayser-Type On-Demand Ink-Jet Printer

Nozzle and ink chamber 60  $\mu\text{m}$  in diameter, equipped with 5 heads each having 9 driven elements, used to spray organic cationic compound-containing solution, yellow ink, magenta ink, cyan ink, and black ink, respectively. Fig. 1 shows a plan view of the printer carriage portion. Fig. 2 shows a side view of the carriage portion. Fig. 3 shows a front view of a (single) head. A carriage 1 is scanned (in the direction indicated by the arrow in Fig. 1) along a shuttle 2 and organic cationic compound-containing solution is fed to head member 31P from an organic cationic compound-containing solution cartridge 3P provided on carriage 1. Ink is fed from ink cartridges 3Y, 3M, 3C, and 3Bl to heads 31Y, 31M, 31C, and 31Bl, respectively. Voltage is applied on the basis of an image signal to electrostrictive elements (not shown) mounted on the heads to form an image on recording paper 4 (the recording medium). In the figure, 5 denotes a platen.

Head 31P, used to spray organic cationic compound-containing solution, is mounted below carriage 1 ink heads 31y, 31m, 31c, and 31b. Since recording medium 4 is scanned from above, the design is such that the organic cationic compound-containing solution is adhered before the ink to recording medium 4. The organic cationic compound-

containing solution corresponds to the images of all the printed portions of yellow, magenta, cyan, and black images, and the signal is processed so that only one dot of excess is discharged around the image. Fig. 4 shows adherence of ink on the adhered portion of organic cationic compound-containing solution and the formation of the image (I).

#### (2) Charge-Regulated Ink-Jet Printer

Printing was conducted with the printer shown in Fig. 6, equipped with five of the binary charge-regulated type ink-jet units shown in Fig. 5. The print heads for each of the inks were positioned within carriage 1 as indicated in Fig. 7. Nozzles having diameters of 25  $\mu\text{m}$  were employed. The [illegible] frequency was 132 KHz.

Note 2: Nos. 11, 13, and 14 are reference examples, and Nos. 9, 10, and 12 are comparative examples. In No. 14, M-6 or C-[illegible] ink was first loaded into the organic cationic compound-containing solution head, Q-1 solution was loaded into the yellow head, and printing was conducted (after printing with ink, a liquid containing a water-resistant agent was adhered).

The printing results are as shown in Table 2.

1469

Table 2

- [#T] Image density
- [#U] Water resistance
- [#V] Drying time (sec)
- [#W] (Black excluded)
- [#X] Image blurring
- [#Y] Color tone
- [#Z] Image definition
- [#A1] Ink surface tension
- [#B1] 42-44 (Excluding black)

[#C1] 52-57 (Excluding black)

Note 1: Y denotes a yellow image, M a magenta image, C a cyan image, and Bl (black) a black image.

Note 2: The picture density was determined by measuring a solid portion with a MacBeth densitometer.

Note 3: The water resistance of the image was obtained by immersing an image sample in 30°C water for 1 min, measuring the image density before and after immersion with a MacBeth densitometer, and determining the amount of color fading in the formula below:

$$1 - \frac{(\text{main color density before immersion})}{(\text{main color density after immersion})} \times 100 \text{ (%)}$$

Note 4: The drying time was determined as the time elapsing after printing until ink would not transfer to filter paper.

Note 5: Image blurring was evaluated by visually determining the presence or absence of feathering. An "X" indicates that feathering was present; a "O" indicates there was no feathering.

Note 6: Color tone was evaluated visually. Here, a "O" indicates that the adherence of the organic cationic compound-containing solution was noticeable [sic: unnoticeable] or almost unnoticeable, and when absent, no significant difference in color tone was present. Any clear difference from this was denoted by an "X".

Note 7: Image definition was visually evaluated as the presence or absence of ink outflow from the edge of a solid

portion of image having two overlapping colors. The presence of outflow was denoted by an "X" and its absence by a "O."

Note 8: Nozzle clogging was tested by printing, allowing the nozzle to remain at 20°C and 65% RH for 2 months under the same conditions as when printing was stopped, and then determining whether or not normal printing was again possible. A "O" indicates no clogging and an "X" indicates clogging.

Note 9: The shelf life was determined by charging ink and organic cationic compound-containing solution to polyethylene containers; storing them for three months at -20°C, 4°C, 20°C, 50°C, and 70°C, respectively; and observing before and after storage the change in viscosity, surface tension, and electrical conductivity and the presence or absence of precipitates. A "O" indicates good shelf life and an "X" poor shelf life.

#### Effects

The following effects are achieved by the ink-jet recording method of the present invention:

- (a) The dye in the ink and the cationic groups in the organic cationic compound-containing solution bond, the dye is bonded through the medium of the organic cationic compound, and a water-insoluble aggregate is formed, substantially increasing the water resistance of the image.
- (b) Since the dye forms an aggregate, the dye does not penetrate

into the interior of the paper but stops near the surface of the paper, improving the definition and density of the image. Since the solvent only penetrates the surface of the paper, the dye does not spread. Thus, an image with good sharpness and of high resolution is obtained.

- (c) Since the dye forms an aggregate, it is possible to suppress penetration of the color material into the paper surface. Thus, no image blurring occurs even when using readily drying inks with low surface tensions, and drying properties are accordingly better. /470
- (d) Improved drying properties are achieved even when using a high surface tension ink due to penetrants in the organic cationic compound-containing solution.
- (e) The resistance to light of the aggregate of dye and organic cationic compound is better than when the dye does not form an aggregate (the reason is not clear).
- (f) Since the dye employed in the ink can be selected irrespective of water resistance, it is possible to improve both resistance to clogging and color tone.

#### 4. Brief Description of the Figures

Fig. 1 is a plan view of the carriage portion of a Kayser-type on-demand ink-jet printer. Fig. 2 is a side view of the same. Fig. 3 is the front view of an ink head.

Fig. 4 is a drawing showing the shape of an image formed (printed) on a recording medium.

Fig. 5 is a drawing showing a schematic of a binary charge-regulated ink[-jet] unit. Fig. 6 is a drawing showing how printing is effected by a printer employing the unit of Fig. 5.

Fig. 7 is a drawing showing the positioning of print heads.

1=Carriage

2=Shuttle (carriage guide)

21=Carriage feed screw

3P=Organic cationic compound-containing solution cartridge

3Y=Yellow ink cartridge

3M=Magenta ink cartridge

3C=Cyan ink cartridge

3Bl=Black ink cartridge

31=Head

31P=Organic cationic compound-containing solution head

31Y=Yellow ink head

31M=Magenta ink head

31C=Cyan ink head

31Bl=Black ink head

4=Recording medium

5=Platen (drum)

6=Ink pump unit

71=Charging electrode

72=Deflecting electrode

8=Garter [spring]

Fig. 1

[(#top) Paper surface]

**Fig. 2**

**Fig. 3**

**Fig. 4**

**Fig. 5**

1471

**Fig. 6**

**Fig. 7**

1. Black unit

2. Cyan unit

3. Magenta unit

4. Yellow unit

Organic cationic compound-containing solution unit

⑨日本国特許庁 (JP) ⑩特許出願公開  
 ⑪公開特許公報 (A) 昭63-299971

⑤Int.Cl. B 41 M 5/00 B 41 J 3/04	識別記号 101	府内整理番号 A-7915-2H Z-8302-2C Y-8302-2C	⑬公開 昭和63年(1988)12月7日
B 41 M 5/00 C 09 D 11/00	103 PSZ 101	Z-7513-2C E-7915-2H 8721-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑨発明の名称 インクジェット記録方法

⑩特 願 昭62-133442  
 ⑪出 願 昭62(1987)5月30日

⑫発明者 有賀 保	東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑫発明者 村上 格二	東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑫発明者 島田 勝	東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑫発明者 永井 希世文	東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑫発明者 上村 浩之	東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑫出願人 株式会社リコー	東京都大田区中馬込1丁目3番6号
⑫代理人 弁理士 佐田 守雄	外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

インクジェット記録方法

## 2. 特許請求の範囲

- 記録媒体上に1分子当たり2個以上のカチオニ性基を有する有機化合物を含有する顔色又は淡色の液体を付着した後、その液体の付着部分に、アニオニン染料を含有するインクを付着させて図像を形成せしめることを特徴とするインクジェット記録方法。
- 前記顔色又は淡色の液体が浸透剤を含んでいる特許請求の範囲第1項記載の記録方法。
- 前記浸透剤がノニオジ系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤及び非消界面活性剤からなる群より選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第2項記載の記録方法。
- 前記顔色又は淡色の液体が多価アルコールを含んでいる特許請求の範囲第1項記載の記録方法。

- 前記顔色又は淡色の液体がpH6~14以上である特許請求の範囲第1項記載の記録方法。
- 前記インクの表面張力が50dyn/cm以下である特許請求の範囲第1項記載の記録方法。
- 前記アニオニン染料は分子中に-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-COO<sup>-</sup>又は-O<sup>-</sup>の酸性基を有するものである特許請求の範囲第1項記載の記録方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔技術分野〕

本発明はインクジェット記録方法に關し、詳しくは、ノズルからのインクの噴射に先立って記録媒体上にそのインクを良好に定着させるための顔色又は淡色の液体を付着させるようにしたインクジェット記録方法に關する。

## 〔従来技術〕

インクジェット記録方法は(イ)高圧記録が可能である、(ロ)記録媒体に非接触であるため記録媒体には普通紙をはじめ種々のものが使用可能である、(ハ)カラー記録が可能である、等の利点を有していることから近時

大いに活用されている。

その一方で、このインクジェット記録方法はノズルの詰まりという問題が発生している。これを解決するには、ノズル先端部の構造、構造に工夫を加えることの外に、染料として溶媒に対し溶解性の高いものがインクに使用されることが必要とされている。だが、一般に溶解性の高い染料をインクに使用すると得られた図像の耐久性（溶媒が水の場合には耐水性）が悪くなる傾向がある。

こうした欠陥を解消する手段として(1)記録紙に糸糸を定着するための材料をあらかじめ塗工しておく（特開昭56-86789号、特開昭55-144172号、特開昭56-84982号などの公報に記載）、(2)印字した図像に染料とレーキを形成する耐水化剤を付与する（特開昭55-150386号公報に記載）等が提案されている。しかし、前記(1)の方法では記録媒体として特定の記録紙を用いる必要がある。前記(2)の方法では耐水性の問題は解決されるものの、

印字後の図像の乾燥性、即ちの解像性、耐久性などに対するはまったく又は僅かしか効果がないため、通常操作として適用されるものは可成り制限されてしまう。

また、これまでのインクジェット記録方法で使用されているインクによって一枚のオフィスで使用されている記録用紙（記録媒体）に印字すると乾燥時間が遅く、記録用紙供給系でのオフセットによる堆積れや、スミアが発生したり、特にカラー記録の場合には記録用紙（記録媒体）の単位面積当たりに付与されるインク量が多い（多色の重ねになることによる）ため、インクが不要の部分に流れ出して斑点がにじんでしまう欠点がある。

かかる乾燥性の問題を解決するための手段として(3)サイズ剤を添加しないか又はその添加量を少なくした紙を記録媒体として使用する（特開昭52-74340号公報に記載）、(4)表面に白色版画文は水溶性高分子材料を主成分としたコート層を設けた紙を記録媒体とし

て使用する（特開昭52-53012号、特開昭56-89594号などの公報に記載）、(5)インク中に界面活性剤等インクの浸透性を高めるための化合物を添加してインクの表面張力を低下せしめる（特開昭55-65269号公報に記載）、(6)本来的に表面張力の低いアルコール、ケトン等の有機溶媒を主体とするインクを用いる、(7)揮発性の溶媒を主体としたインクを用いる（特開昭55-86976号公報に記載）、(8)インクを稀釈使用する、等が提案されている。しかし、前記(3)(4)の方法では、前記(1)と同様、特定の記録媒体を用いる必要がある。前記(5)(6)の方法では乾燥性は確かに高まるものの、インクの媒体（キャリア）とともにインク中の染料も記録図像中に相当浸み込んでしまうため、染料が記録用紙の表面まで浸透しやすく、図像密度が低下したり、図像の解像性が低下しやすいなどの不都合がみられる。また、記録表面に対する耐久性が向上するためフェザリングが発生したり、解像

力が低下する（表面方向にインクが並がりドット径が大きくなる）などの不都合もみられる。前記(7)の方法では記録用紙へのインクの浸透が速まりそれと同時に記録用紙表面からの溶媒の蒸発も生じやすく速乾性は充足されるが、前記(6)と同様な不都合が認められるのに加えて、ノズル部での溶媒の蒸発による目詰りが生じやすい。前記(8)の方法ではインクの希釈により溶媒が蒸発してインク組成が変化し印字操作が不適となったり、インク組成の変化を補償するための操作が複雑になるという欠陥をもち併せている。

更に、印字面のシャープネスを向上する手段として(9)記録媒体上にあらかじめカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等のポリマーの構造を咬合してから印字する方法が提案されている（特開昭56-89595号公報に記載）。この(9)の方法によればシャープネスの向上効果は得られるが、ポリマー層が高粘度であるためそ

の溶液自身の乾燥性が悪く、加えて印字したインクの乾燥性も通常の様に印字した場合に比較して改善効果があまり認められないという欠点がある。

こうした実情を反映して、上記のごとを欠陥の生じないインクジェット記録方法の改善が望まれている。

#### (目的)

本発明はかかる誤りにそったもので、印字後の画像の乾燥性、耐水性、耐光性、耐熱性、鮮明性、シャープネスなどを向上させ、更にその印字後の画像密度を高めるとともにノズルの詰まりを防止し、プリンターの信頼性を高めるようにしたインクジェット記録方法を提供するものである。

#### (構成)

本発明のインクジェット記録方法は、記録媒体上に1分子当り2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する顔色又は淡色の液体を付着した後、その液体の付着部分に、

アニオン染料を含有するインクを付着させて画像を形成せしめることを特徴としている。

ちなみに、本発明者は、記録媒体へのインクの付着に先立って、1分子当り2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する顔色又は淡色の液体（以下「有機カチオン性化合物含有液体」と称することがある）を記録媒体に付着させ、或いて、その有機カチオン性化合物含有液体の付着されたところに、アニオン染料を含有したインクを浸漬状に供給するようにすれば、前記カチオン性化合物におけるカチオン性基と前記染料中のアニオン性基とが結合して液体に不溶又は難溶の塗膜から形成される画像が得られることを確めた。本発明はそれに基づいてなされたものである。

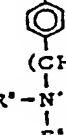
以下に本発明方法をさらに詳細に説明する。

前述のとおり、本発明のインクジェット記録方法においては、まず記録媒体上に有機カチオン性化合物を含有する顔色又は淡色の液体が付着される。

この有機カチオン性化合物における代表例としては(a)第一級、第二級、第三級及び第四級の窒素（アミン又はアンモニウム）、リン（ホスホニウム）を分子鎖中あるいはペンドント基として有する高分子化合物、(b)低分子量のカチオン性有機化合物がある。

前記(A)の具体例としては次のようなものがあげられる。

(1)  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$



(m: 0~3の整数)  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>: 水素又は低級アルキル基

(2)  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$   
(ポリエチレンイミン)

(3)  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-$   
(ポリエチレンイミン)

(4)  $\begin{matrix} \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ | & | \\ -\text{N}^+-(\text{CH}_2)_m-\text{N}^+-(\text{CH}_2)_n- \\ | & | \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \end{matrix}$   
(m, nは整数)  
(イオネンポリマー)

(5)  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$



(R<sup>1</sup>は水素又は低級アルキル基)

(6)  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$



(R<sup>1</sup>は水素又は低級アルキル基)

(7)  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-$



(アミノアセタール化ポリビニルアルコール)

(8)  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$



(ポリビニルイミグゾール)

(9)  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$



(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>は低級アルキル基)

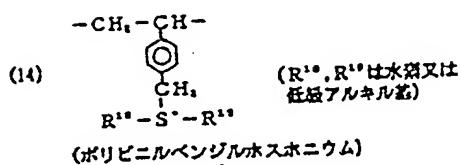
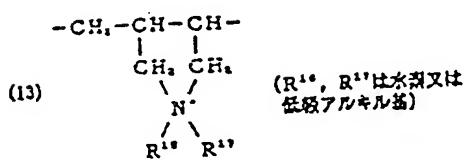
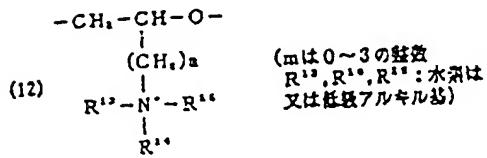
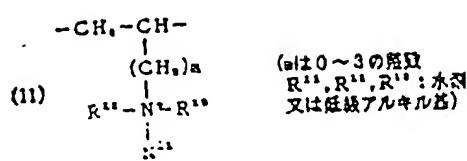
(ポリジアルキルアリルアンモニウム)

(10)  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$



(mは0~3の整数)

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>: 水素又は低級アルキル基  
R<sup>4</sup>: P<sup>+</sup>-R<sup>5</sup>



溶液の粘度が高くなり過ぎるという問題が生じるから、本発明方法では好ましくは分子量10万以下のものが用いられる。特に好ましくは前記のカチオン性基を1分子中に5~200個含む分子量20000以下の化合物である。

上記(B)の具体例としては次のものがあげられる。

エチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、ビペラジン、1-(2'-アミノエチル)ビペリジン、1-(2'-アミノエチル)アグリジン、1-(2'-アミノエチル)ピロリジン、1-(2'-アミノエチル)ヘキサメチレンイミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベントミン、N, N'-ビス-(3-アミノプロピル)ブトレッシン、N-(3-アミノプロピル)ブトレッシン、1, 4-ジアザシクロヘプタン、1, 5-ジアザシクロオクタン、1, 4, 11, 14-テトラアザシクロエイコサン、1, 10-ジアザシクロオクタデカン、1, 2-ジアミノプロバ

これらの高分子カチオン性化合物は塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、磷酸塩等の任意の酸との化合物として用いることができる。

上記の高分子カチオン性有機化合物の商品名としては、サンフィックス414、414-C555、555US、70、PRO-100(以上三洋化成社製)、プロテックス200、フィックスR、H、SK、MCL、FM(以上鬼田加工社製)、モーリンフィックスシンク3M(モーリン化学社製)、アミゲン(第一製品工業社製)、エボミンP100(日本塗料社製)、フィックスオイルR737、ESO(以上明成化学社製)、ネオフィックスRS(日率化学社製)、ポリアミンスルホン(日東塗料社製)、ポリフィックス501(昭和高分子社製)、ニカフィックスD100(日本カーバイド社製)、レボゲンB(バイエル社製)、カイメン557(ディック・ハーキュレス社製)等が挙げられる。

なお、これらの高分子カチオン性化合物はあまり分子量が大きいと、溶解性が悪くなる。

シ-3-オール、1-アミノ-2, 2-ビス(アミノメチル)プロパン-1-オール、1, 3-ジアミノプロパン-2-オール、N-(2-オキシプロピル)エチレンジアミン、ヘプタエチレンオクタミン、ノナエチレンデカミン、1, 3-ビス(2'-アミノエチルアミノ)プロパン、トリエチレン-ビス(トリメチレン)ヘキサミン、1, 2-ビス-(3'-(2'-アミノエチルアミノ)プロピルアミン)エタン、ビス(3-アミノエチル)アミン、1, 3-ビス(3'-アミノプロピルアミノ)プロパン、syne-ホモスペルミジン等の脂肪族又は脂環式の多価アミン類であり、これらの中でも1分子中に3個以上の窒素原子を有する化合物が本発明方法では特に好ましく用いられる。これは2個以下の窒素原子しかない化合物では染料と反応して不溶性の結合体を形成しにくいためである。また、フェニレンジアミン、トリアミノベンゼン、テトラアミノベンゼン、ベンタアミノベンゼン、ヘキサアミノベンゼン、2, 6-又は2, 5-ジアミノ-p-

-ベンゾキノンジイミン、2,3,7,8-テトラアミノフェナジン等の芳香族多アミノ酸も用いられてよい。

これら化合物の合成法については、BARTON, OLLIS "COMPREHENSIVE ORGANIC CHEMISTRY" Pergamon Press (1978)等に記載されている。

こうした有機カチオン性化合物の淡色又は淡色の液体中の含有量に特に制限はないが、後から付与されるインクの染料のアニオン性基に対して1/10~100当量好ましくは1/2~10当量が単位面積の記録媒体に付与されるような濃度で用いることが好適である。

有機カチオン性化合物含有溶液は、これが記録媒体に付与された後には速かに乾燥することが特に高速で印字する場合に要求される。また、印字されたインクも速かに浸透することが要求される。この要求を満足させるために透明な液体（有機カチオン性化合物含有溶液）自体および/又はインクの記録媒体への浸透性を高めるための化合物を有機カチ

オン性化合物含有溶液に添加することが望ましい。

この浸透性を高めるための化合物（浸透剤）の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエスチル類、ポリオキシエチレンアルキルソルビタンニステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類、グリセリン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、プロピレングリコール脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤；アルキル硫酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル脂肪酸類、アルキルベンゼンゼンスルファン酸塩類、N-アシルアミノ酸塩類、アルキルスルホコハク酸塩類、アルキルリン酸塩類等の陰イオン系界面活性剤；ベンザルコニウム塩類など、の第四級アミン類等の陽イオン系界面活性剤；

バーフルオロアルキルリン酸エ斯特爾類、バーフルオロアルキルカルボン酸塩類、バーフルオロアルキルペタイン類等のフッ素系界面活性剤などがあげられる。

これらの中でより具体的で好ましい浸透剤は、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、フッ素系界面活性剤であり、これらは浸透性を高める効果が大きい。

有機カチオン性化合物含有溶液中のこれら浸透剤の添加量は、使用される浸透剤の種類により成分異なるが30質量%以下、好ましくは0.001~30質量%より好ましくは0.1~15質量%くらいが適当である。

この他に、有機カチオン性化合物含有溶液に添加しうるものとしては、通常のインクグリエット記録方法に用いられるインクに従来より添加されるものが同様に使用できる。例えば、粘度調整剤、防腐剤（防腐防藻剤を含む）、

消泡剤、紫外線吸収剤などがある。

粘度調整剤としては、多価アルコールの使用がノズル部の目詰り防止効果をもち併せていることから特に望ましい。多価アルコールの例としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。これらの多価アルコールの添加量は0~70質量%が適当であり特に好ましくは5~35質量%である。多価アルコール以外の粘度調整剤としては、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのエステル類、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン等の嵌合親水性化合物等があげ

られる。これら若皮調査用は既知有機カオニン化合物を良く溶解することのできるものが豊富で、特にエチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンの使用が有利である。

防腐剤としてはデヒドロ酢酸、ソルビン酸塩、安息香酸塩、ベンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、2,4-ジメチル-6-アセトキシ-m-ジオキサン、1,2-ベンズチアゾリジン-3-オン等の化合物をあげることができる。

由弱酸性には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸アルカリ類、水酸化アンモニウム、水酸化第四級アンモニウム、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が用いられる。更にpHの絶対性を保るためにリン酸ナトリウム、ショウ酸ナトリウムのような低級を添加することができる。用有機カチオン性化合物含有溶液のpH値は、用

するものである。

元井井の先生の話としては、次のものを示げることが出来る。

既往歴としては C.I. アシッド・イエロー-17, C.I. アシッド・イエロー-23, C.I. アシッド・イエロー-42, C.I. アシッド・イエロー-44, C.I. アシッド・イエロー-78, C.I. アシッド・イエロー-142, C.I. アシッド・レッド35, C.I. アシッド・レッド42, C.I. アシッド・レッド52, C.I. アシッド・レッド82, C.I. アシッド・レッド81, C.I. アシッド・レッド92, C.I. アシッド・レッド134, C.I. アシッド・レッド248, C.I. アシッド・レッド288, C.I. アシッド・ブルー-1, C.I. アシッド・ブルー-9, C.I. アシッド・ブルー-15, C.I. アシッド・ブルー-59, C.I. アシッド・ブルー-93, C.I. アシッド・ブルー-248, C.I. アシッド・ブラック2, C.I. フード・ブラック2などが例示できる。

いた有機カチオン性化合物が沈澱を生じないこと、有機カチオン性化合物含有溶液がそれに対する部材を没さないこと等を考慮して決められるべきであり、システムを構成する部材、用いる有機カチオン性化合物により適当なpHを選擇しなければならない。従って、有機カチオン性化合物含有溶液のpHは5～14乃至くは12以上が適当である。pH=12以上にすることにより、有機カチオン性化合物含有溶液の記録媒体への吸収速度及び後に付着されるインクの吸収速度が遅くなり有利である。

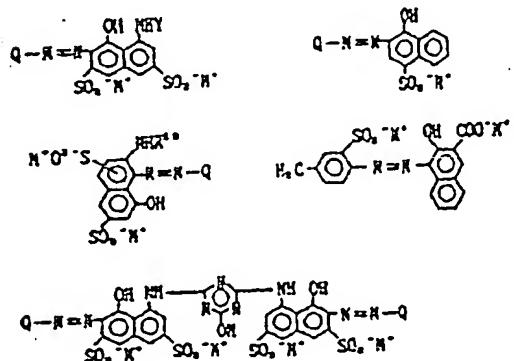
次にアニオン性基を有する染料を含有するインクについて述べると、ここでの染料は有機カチオン性化合物の陽イオンと結合して溶解に不溶又は難溶の塩を形成するものであればよく、特に分子中に  $-SO_3^-$ ,  $-COO^-$ ,  $-O^-$  のアニオン性基を有する染料が用いられる。カラーリンデックの分類に従えば、酸性染料、反応性染料、直塗染料がこれらの酸性基を有

或後染料としてはC.I.ダイレクト・イエロー33, C.I.ダイレクト・イエロー44, C.I.ダイレクト・イエロー50, C.I.ダイレクト・イエロー86, C.I.ダイレクト・イエロー144, C.I.ダイレクト・オレンジ26, C.I.ダイレクト・オレンジ102, C.I.ダイレクト・レッド4, C.I.ダイレクト・レッド95, C.I.ダイレクト・レッド242, C.I.ダイレクト・レッド9, C.I.ダイレクト・レッド17, C.I.ダイレクト・レッド28, C.I.ダイレクト・レッド81, C.I.ダイレクト・レッド83, C.I.ダイレクト・レッド89, C.I.ダイレクト・レッド225, C.I.ダイレクト・レッド27, C.I.ダイレクト・ブルー15, C.I.ダイレクト・ブルー75, C.I.ダイレクト・ブルー85, C.I.ダイレクト・ブルー200, C.I.ダイレクト・ブルー201, C.I.ダイレクト・ブルー202, C.I.ダイレクト・ブラック19, C.I.ダイレクト・ブラック22, C.I.ダイレクト・ブラック32, C.I.ダイレクト・ブラック33

ック51、C.I.ダイレクト・ブラック151など  
が例示できる。

反応性染料としてはC.I.リアクティブ・  
イニロー-17、C.I.リアクティブ・レッド6、  
C.I.リアクティブ・ブルー2などが例示で  
ある。

その他の、本発明においてはマゼンタ染料と  
して高色度の下記の染料も有效地に使用しうる。



(但し、Qは低級アルキル基、スルホン基、  
カルボキシル基、ハロゲン基を含  
むベンゼン環を表わす。)

既のインクジェット記録方法とは逆に、染料  
1分子当たりのアニオン性基の数が多いほど耐  
水性が向上するため、アニオン性基の増加  
により高い耐水性を染料に与えることができる。  
従って、本発明方法に使用できる染料は  
上記のカラー・インデックスに記載されたも  
のに限定されるものではない。

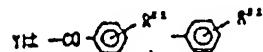
これら染料のインク中の含有量は0.2~  
20質量%好ましくは0.5~7質量%である。

インクはこれら染料を水、有機溶媒（メタ  
ノール、エタノールのごときアルコール類；  
アセトン、メチルエチルケトンのごときケト  
ン類など）等の溶媒に溶解させて調製される。  
これら溶媒のうち染料の溶解性、安定性を配  
慮すると水の使用が最も好ましい。

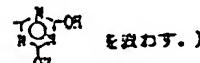
先に述べたように、有機カチオン性化合物  
含有溶媒に浸透剤を添加させておくようによ  
ればインクの耐候性は向上するが、このイン  
クの耐候性を一層向上せしめるためにはイン  
ク中に浸透剤を加えて、インクの表面張力

$R^{11}$ は水溶又は低級アルキル基を  
表わす。

$M^+$ は $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 又は $NH_4^+$ を表  
わす。



$(R^{11}$ は水溶、低級アルキル基、  
低級アルコキシ基、水酸基又は  
ハロゲン)又は



を表わす。)

一般的のインクジェット記録方法では得られ  
た画像の耐水性を高るために使用できる染料  
が既定されてしまう。すなわち、耐水性の点  
からは一般的には改性染料を用いることになる  
が、本発明方法においては、耐水性は有機カ  
チオン性化合物により高められるので、既性  
染料のように溶解性が高く目詰りを生じにく  
い染料、より色度の優れた染料を用いること  
ができる。また、本発明方法においては、一

を50dynes/cm以下にすることが特に好ましい。  
浸透剤としては有機カチオン性化合物含有溶  
媒に必要により添加されるものと同様なもの  
を用いることができる。インクへの浸透剤の  
添加量は、表面張力が低下し過ぎて印字が不  
鮮になったり、画面のにじみが生じたり、ド  
ット径の広がりが大きくなり過ぎない範囲で  
選択すべきであり、従って、表面張力として  
は30~50dynes/cmの範囲となる量で浸透剤が  
添加されるのが望ましい。

その他の、通常のインクジェット記録方法で  
のインクに加えられているものと同様な改  
性が本発明方法でのインクにも添加されてよ  
く、これには既述の有機カチオン性化合物含  
有溶媒の説明で記載した各種アルコール等の  
溶剤、沈成調節剤、防腐剤、界面活性剤など  
があげられる。

記録媒体は特に限定されるものではなく、  
従来から使用されているサイズ加工のないか  
あるいは日サイズの紙、一般に上質紙として

市販されているサイズ加工された紙、中質紙、和紙、木紙、アセテート、アクリロン等の紙およびそれらの織物でつくられた織物、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース等の紙本体の高分子化合物を表面に塗布したポリエステル、ポリカーボネート等のプラスチックフィルムが記録媒体の例として挙げられる。範囲性の点から特に本発明方法で好ましいのは、サイズ加工された紙および織物に対して印字を行なう場合である。

本発明のインクジェット記録方法は、これら有機カチオン性化合物含有溶液(有機カチオン性化合物を含有する無色又は淡色の液体)、インク(アニオニン性基を有する染料を含有するインク)および記録媒体を用い、まず、有機カチオン性化合物含有溶液をインクによって印字を行なうのに先立って(又ましくは印字を行なう直前に)記録媒体に付着せしめ、特に記録媒体を加熱したり強制的な乾燥を行

なうことなく、有機カチオン性化合物含有溶液を付着せしめた部分に記録のインクを付着せしめることによって、染料中のアニオニン性基と有機カチオン性化合物中のカチオン性基とが結合して溶液に不溶又は難溶の塗が形成され、これが圖像として表わされるというものである。

有機カチオン性化合物含有溶液を記録媒体に付着せしめる方法としては、スプレー、ローラーにより記録媒体の全面に有機カチオン性化合物含有溶液を付着せしめる方法、記録媒体を有機カチオン性化合物含有溶液に浸漬した後スクイズローラー等により余剰の有機カチオン性化合物含有溶液を絞り取る方法などが考えられるが、有機カチオン性化合物含有溶液を後にインクが付着される部分にのみ選択的に付着させかつその溶液を均一に塗布しうるインクジェット方式により行なわれるのが最も好ましい。

ただし、有機カチオン性化合物含有溶液を

インクジェット方式により付着せしめる場合にも、有機カチオン性化合物含有溶液の1滴が記録媒体上で形成するドット径と、インクの1滴がつくるドット径とがほぼ等しければ、有機カチオン性化合物含有溶液を選択的に付着せしめる時に、有機カチオン性化合物含有溶液の付着させる位置とインクが付着する位置とが完全に一致しなくてはならない。両者の噴射位置の調整が困難である。従って(a)有機カチオン性化合物含有溶液を噴出するノズルの径をインクの噴出するノズルの径よりも大きくする。(b)有機カチオン性化合物含有溶液の粘度をインクの粘度よりも低くしてインクと同条件で吐出せしめた時にインク滴よりも有機カチオン性化合物含有溶液の滴の径が大きくなるようにする。等の方法により有機カチオン性化合物含有溶液の記録媒体上での有機カチオン性化合物含有溶液のドット径をインクのドット径に比較して大きくしておく方が好ましい。あるいは(c)有機カ

チオン性化合物含有溶液とインクとのドット径に差をつけることが困難な場合にはインクの印字信号を処理することにより、インクが印字される部分よりも例えば1ドット分程度の周辺に余分に有機カチオン性化合物含有溶液を付着する方法が好ましい。

有機カチオン性化合物含有溶液が無色又は淡色でなければならない一つの理由は、前記のとおり、有機カチオン性化合物含有溶液がインクの付着により形成される頭部の周辺にも付着せしめるためである。有機カチオン性化合物含有溶液が無色又は淡色でなければならないもう一つの理由は、印字された(形成された)圖像がインクだけで印字したものとほぼ同一にするためである。そうしたことから、これらが同様とならない範囲で有機カチオン性化合物含有溶液は実質的に無色又は淡色であればよく、無色すれば、周囲周辺への有機カチオン性化合物含有溶液の付着が認めできない程度、特にカラー印刷を形成した場

合に色再現が不良とならない程度に顔色又は顔色であれば良い。

有機カチオン性化合物含有溶液を記録媒体に付着せしめ、続いてインクを付着せざるまでの時間は印字品質(四色品質)に影響を与える重要な要因である。この時間は有機カチオン性化合物含有溶液およびインク液の量、溶液の浸透速度、有機カチオン性化合物含有溶液の記録媒体中の浸透速度、インクの表面張力等の要因により適当な範囲が与えられる。最も好ましいのは有機カチオン性化合物含有溶液が記録媒体に浸透し、記録媒体表面に及かけ上有機カチオン性化合物含有溶液がなくなつた直後からその数秒後の間にインク液が付着されることである。インク液を付着する時に有機カチオン性化合物含有溶液が記録媒体表面に残っていると、インクの飛散による墨跡周辺の汚れが発生したり、インクが有機カチオン性化合物含有溶液側に移行して墨色にじみが生じたりしない。逆に、有機カ

チオン性化合物含有溶液の付着から時間が経過し過ぎると、有機カチオン性化合物含有溶液中のカチオン性盐とインク中の染料のアニオン性盐と反応が遅くなったり、有機カチオン性化合物含有溶液中の浸透剤の効果が小さくなりインクの飛散が遅くなったりしてしまう。

インクが付着する時の有機カチオン性化合物含有溶液の付着状態を制御するためには、プリンターにおける有機カチオン性化合物含有溶液を吐出せしめるヘッドとインクを吐出せしめるヘッドとの相対位置の調整、有機カチオン性化合物含有溶液への浸透剤の付加量の調整を行なえば良い。

有機カチオン性化合物含有溶液およびインクを記録媒体に付着せしめるには、種々検討されているインクジェット方式を用いることができる。これらの方について詳しく前田・本多氏の検討に係るテレビジョン学会誌31(7)540(1983)にも記載されている。代表的

な方式は電気蓄熱形の連続噴射方式: カイザー式、グールド式、パブルジェット式、スタンメ式などのオンドィマンド方式である。

な日本発明に登録したものとして特開昭54-43733号公報に記載された方法があるが、これは本質的にガラス上で2液硬化型の成分の組合せにより反応させ固定させるというものである。加えて、ここでインクは粘性であり、かつ、実施例に記載されているイソシアネートあるいはエポキシ基等は本質的に不安定であり、ノズル目詰まり等の点で一般プリンターには不適である。

#### 実施例

(ここでの%は重量基準である。)

まず下記の处方によって8種の有機カチオン性化合物含有溶液、19種のインク(5種のイエローインク、7種のマゼンタインク、5種のシアンインク、2種の黒色インク)を調製した。

#### (有機カチオン性化合物含有溶液P-1)

ポリアリルアミン	5.0%
グリセリン	10.0%
エチレングリコール	11.0%
ジエチレングリコール	20.0%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	12.0%
デヒドロ酢酸ソーダ	0.1%
精製水	残部

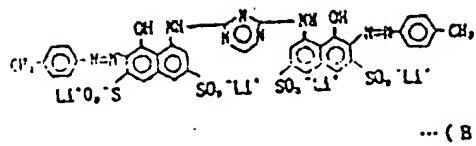
#### (有機カチオン性化合物含有溶液P-2)

ポリエチレンイミン	3.0%
グリセリン	10.0%
ジエチレングリコール	23.0%
ジエチレングリコールモノフェニルエーテル	5.0%
デヒドロ酢酸ソーダ	0.1%
精製水	残部

#### (有機カチオン性化合物含有溶液P-3)

前記P-1のポリアリルアミンにかえて落葉ポリマー(N-トリメチルアミノメチルポリスチレン: 前記式(10)でm=1, R'=





## (マゼンタインクM-6)

前記インクY-4のC.I.アシッド・イエロー-17にかえてC.I.アシッド・レッド35を用いたもの。

## (マゼンタインクM-7)

前記インクY-5のC.I.アシッド・イエロー-23にかえて上記構造式(A)の染料を用いたもの。

## (シアンインクC-1)

前記インクY-1のC.I.アシッド・イエロー-23にかえてC.I.ダイレクト・ブルー86を用いたもの。

## (シアンインクC-2)

前記インクY-1のC.I.アシッド・イエロー-23にかえてC.I.ダイレクト・ブルー9を用いたもの。

## (シアンインクC-3)

前記インクY-2のC.I.フード・イエロー-3にかえてC.I.ダイレクト・ブルー86を用いたもの。

## (シアンインクC-4)

前記インクY-4のC.I.アシッド・イエロー-17にかえてC.I.ダイレクト・ブルー86を用いたもの。

## (シアンインクC-5)

前記インクY-5のC.I.アシッド・イエロー-23にかえてC.I.ダイレクト・ブルー249を用いたもの。

## (黒色インクB 1-1)

前記インクY-1のC.I.アシッド・イエロー-23にかえてC.I.フード・ブラック2を用いたもの。

## (黒色インクB 1-2)

前記インクY-5のC.I.アシッド・イエロー-23にかえてC.I.アシッド・ブラック72を用いたもの。

また、これらとは別に1種の有機カチオン性化合物含有溶液(Q-1)と、4種のインク(イエローインクY'、マゼンタインクM'、シアンインクC'及び黒色インクB 1')を調製した。

## (有機カチオン性化合物含有溶液Q-1)

ポリアリルアミン	4.0%
グリセリン	10.0%
エチレングリコール	11.0%
ジエチレングリコール	32.0%
精製水	43.0%

(但しNaOHでpH=8.0に調整した。)

## (イエローインクY')

C.I.アシッド・イエロー-23	3.0%
グリセリン	10.0%
エチレングリコール	15.0%
ジエチレングリコール	14.0%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	14.0%
デヒドロ酢酸ソーダ	0.3%
精製水	残部

(このインクY'は前記インクY-1中のジエチレングリコールモノブチルエーテルを増量したものである。)

## (マゼンタインクM')

前記インクY'のC.I.アシッド・イエロー-23にかえてC.I.アシッド・レッド92を用いたもの。

## (シアンインクC')

前記インクY'のC.I.アシッド・イエロー-23にかえてC.I.ダイレクト・ブルー86を用いたもの。

## (黒色インクB 1')

前記インクY'のC.I.アシッド・イエロー-23にかえてC.I.フード・ブラック2を用いたもの。

これら有機カチオン性化合物含有溶液及びインクを用い、カイザー型オンディマンドインクジェットプリンター或いは荷電制御型インクジェットプリンターによって表-1に示したごとき印字を市販の上質紙に行なった。

表 - 1

番 号	印字 方式	有機カチオン性 化合物含有溶液	インク			
			イニニー	マゼンタ	シアン	ブラック
1	O	P-1	Y-1	M-1	C-1	B1-1
2	O	P-2	Y-2	M-2	C-3	B2-1
3	O	P-3	Y-3	M-3	C-2	B3-1
4	O	P-4	Y-4	M-6	C-4	B4-1
5	O	P-5	Y-2	M-2	C-2	B5-1
6	O	P-1	Y-3	M-4	C-2	B6-1
7	O	P-3	-	M-6	-	-
8	C	P-6	Y-5	M-7	C-5	B7-2
9	O	なし	Y-1	M-1	C-1	B8-1
10	C	なし	Y-5	M-7	C-5	B9-2
11	O	Q-1	Y-1	M-1	C-1	B10-1
12	O	なし	Y'	M'	C'	B11-1
13	O	Q-1	Y-4	M-6	C-4	-
14	O	Q-1	-	M-5	C-4	-

注1) 印字方式で、Oとあるのはオンディマンド方式、Cとあるのは荷電制御方式を表わす。

ヘッド部31Y, 31M, 31C, 31B 6に供給され、頭部個体に応じてヘッドに取り付けられた磁歪子（図示せず）に電圧が印加されて記録紙（記録媒体）4上に記録が形成される。図中、5はブローテンである。

有機カチオン性化合物含有溶液を噴射するためのヘッド31Pはキャリッジ1のインク用のヘッド31y, 31m, 31c及び31bの下部に取り付けられており、記録媒体4が上方に走査されるため、相対的に有機カチオン性化合物含有溶液がインクよりも先に記録媒体4に付着されるよう設計されている。また、有機カチオン性化合物含有溶液はイエローマゼンタ、シアン、ブラックのいずれかの面像が印字される部分の面像に対応し、その面像の周辺に1ドット分だけ余分に吐出されるようにはがれが処理される。図4は有機カチオン性化合物含有溶液の付着部分

している。ここで、これらプリンターの概略は次のとおりである。

(1) カイザー型オンディマンドインクジェットプリンター

直径60  $\mu$ mのノズルおよびインク室、墨瓶を9個有するヘッドを5個備えし、それぞれ有機カチオン性化合物含有溶液、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク、ブラックインクの吸出を行なうのに使用した。図1図はプリンターキャリッジ部の平面図、図2図はキャリッジ部の側面図、図3図はヘッド（1個）の正面図である。キャリッジ1はシャトル2上を走査（図1図に示した矢印方向に走査）され、キャリッジ1上に設けられた有機カチオン性化合物含有溶液用カートリッジ3Pから有機カチオン性化合物含有溶液がそのヘッド部31Pに供給され、また、インク用カートリッジ3Y, 3M, 3C及び3Bよりインクがそれぞれの

(P)にインクが付着され面像(1)が形成された状態を示している。

(2) 荷電制御型インクジェットプリンター

第5図のような2種荷電制御型インクジェット・ユニットを5個用意し、第6図に示すプリンターで印字を行なった。キャリッジ1内の各インク用のプリントヘッドの配置は図7のようにした。ノズルは直徑25  $\mu$ mのものを用い、粒子化周波数は132kHzとした。

注2) №.11, №.13及び№.14は参考例である。№.9, №.10及び№.12は比較例である。なお、№.14は有機カチオン性化合物含有溶液用ヘッドにM-6又はC-4のインクを入れておき、Q-1液をイエローインク用ヘッドに入れて印字したもの（インクによる印字後、耐水化剤の入った液を付着させるもの）である。

印字結果は表-2のとおりであった。

電気炉										電気炉										電気炉									
電気炉					電気炉					電気炉					電気炉					電気炉									
Y	M	C	B	A	Y	M	C	B	A	Y	M	C	B	A	Y	M	C	B	A	Y	M	C	B	A					
1.0.77	1.65	1.68	1.64	1.64	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	39~41				
2.0.73	1.63	1.64	1.67	1.67	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	41~44				
3.0.73	1.61	1.65	1.67	1.67	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	2.14	2.14	2.14	2.14	2.14	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	39~41				
4.0.76	0.90	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.13	1.13	1.13	1.13	1.13	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	51~52				
5.0.71	1.03	1.07	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	40~43				
6.0.72	1.61	1.66	1.67	1.67	1.06	1.06	1.06	1.06	1.06	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	40~42				
7.~	1.00	~	~	~	~	~	~	~	~	0	0	0	0	0	~	~	~	~	~	0	0	0	0	0	39				
8.0.73	0.66	1.04	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	41~44				
9.0.68	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	57.20	57.20	57.20	57.20	57.20	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	20~40	x	~	x	~	39~41				
10.0.70	0.10	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	62.65	62.65	62.65	62.65	62.65	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	18~22	x	~	x	~	35~41				
11.0.60	0.95	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	43~100	x	0	x	0	31~33				
12.0.65	0.90	0.88	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	63.26	63.26	63.26	63.26	63.26	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	41	x	~	0	0	35~51				
13.0.74	0.89	1.05	~	~	~	~	~	~	~	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	4	4	4	4	4	70~150	x	0	x	0	55~57				
14.~	0.92	0.98	~	~	~	~	~	~	~	2	2	2	2	2	~	~	~	~	~	60~110	x	0	x	0	55~57				

ものを○。またこれらに明らかな差があるものを×とした。

注7) 図版の鮮明性は2色重ねのベタ刷りで図版周辺のインクの流れ出しの有無を目視で判定し、流れのあるものは、流れのないものを○とした。

注6) ノズルの目詰りテストは印字した後、印字操作を休止したままで20℃、65%RHの環境で2か月間放置し、放置後再び正常な印字が可能か否かを調べた。○は目詰りなし、×は目詰りありを表わしている。

注9) 保容性はインクおよび有機カチオニ性化合物含有溶液をポリエチレン製の容器に入れ-20℃、4℃、20℃、50℃、70℃のそれぞれの条件下で3か月間保存し、保存前後の粘度、表面張力、電気伝導度の変化、および沈殿物析出の有無を調べた。○は保存性良好、×は保存性不良を表わし

注1) Yはイエローカラム、Mはマゼンタカラム、Cはシアンカラム、B&W(Black and White)は灰色尺度を表わしている。

注2) 固形濃度はベタ部をマクベス濃度計で測定した。

注3) 画像の耐水性は画板サンプルを30℃の水に1分間浸漬し、浸漬前後の吸収度をマクベス吸光計で測定し、下式により退色率を求めた。

$$\left( 1 - \frac{\text{浸透後の主色密度}}{\text{浸透前の主色密度}} \right) \times 100(\%)$$

注4) 始端時間は印字後試紙にインクが乾  
きしなくなるまでの時間を見定した。

注5) 顎像にじみはフェザリングの有無を  
目視にて判定した。×はフェザリン  
グあり、○はフェザリングなしを意  
味している。

注6) 色弱は目視で判定し、ここで有機カチオン性化合物含有指紋の付着が認められるか、ほとんど認められないこと、及び、なしと色弱に大差ない

ている。

### ( 効 果 )

本発明のインクジェット記録方法によれば下記のような効果がもたらされる。

(イ) インク中の染料と有機カチオン性化合物  
含む構成中のカチオン性基とが結合し、有機  
カチオン性化合物を媒介として染料が結合し、  
水不溶の集合体を形成するため、墨の耐水  
性が著しく向上する。

(口) 染料が複合体となるため、染料が紙の内  
部まで浸透せずに紙の表面近傍にとどまるた  
め、印刷の鮮明性、複数が向上する。また紙  
の表面方向にも染料が浸透するのみで染料が  
紙がらないためシャープネスがよく、鮮度の  
高い印刷が得られる。

(八)染料が複合体となるため上記のように紙の  
面方向への色材の浸透が抑えられるため、吸  
着力が低く乾燥し易いインクを用いても因  
強にじみを生じない。従って乾燥性を向上で  
きる。

(二) 有機カチオン性化合物含有溶液中の促進剤により表面張力の高いインクを用いても乾燥性は悪さる。

(本) 塩料と有機カチオン性化合物との複合体の耐光性は塩料が複合体を形成しない場合に比較して向上する(但し、理由は明らかになっていない)。

(ヘ) 耐水性を考慮せずにインクに使用する塩料が選択できるため耐ノズル目詰り性、色彩の改良が可能である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はカイザー型オントライアンドインクジエットプリンターのキャリッジ部の平面図、第2図はその側面図、第3図はインクヘッドの正面図である。

第4図は記録媒体上に墨像形成(印字)がなされた様子を表わした図である。

第5図は2種荷電型インクユニットの構造を示した図、第6図はこのユニットを採用したプリンターで印字を行なう様子を表わした図

である。  
第7図はプリントヘッドの配置を示した図である。

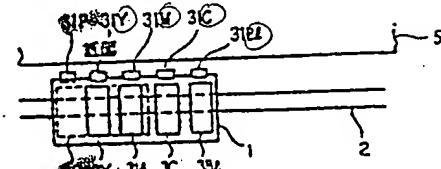
- 1…キャリッジ
- 2…シャトル(キャリッジガイド)
- 21…キャリッジ送りネジ
- 3P…有機カチオン性化合物  
含有溶液カートリッジ
- 3Y…イエローインク用カートリッジ
- 3M…マゼンタインク用カートリッジ
- 3C…シアンインク用カートリッジ
- 3Bk…黒色インク用カートリッジ
- 31…ヘッド
- 31P…有機カチオン性化合物  
含有溶液用ヘッド
- 31Y…イエローインク用ヘッド
- 31M…マゼンタインク用ヘッド
- 31C…シアンインク用ヘッド
- 31Bk…黒色インク用ヘッド
- 4…記録媒体
- 5…プラテン(ドラム)

6…インクポンプユニット  
71…荷電電極  
72…偏光電極  
8…ガーダー

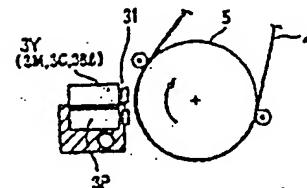
特許出願人 株式会社リコー  
代理人弁理士 佐々木守 姓外1名



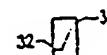
第1図



第2図



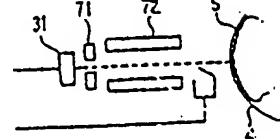
第3図



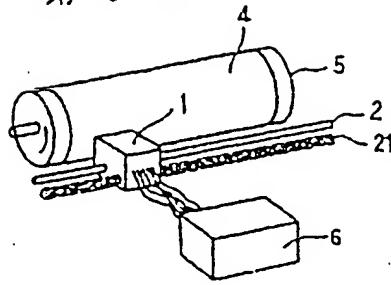
第4図



第5図



第 6 図



第 7 図

